

Process for preparing conjugated linoleic acid from dewatered castor oil**Publication number:** CN1356386**Publication date:** 2002-07-03**Inventor:** WUMANJIANG AILI (CN); ZHANG YAGANG (CN); WEN BIN (CN)**Applicant:** XINJIANG INST OF CHEMISTRY CHI (CN)**Classification:****- international:** C11C1/00; C11C1/00; (IPC1-7): C11C1/00**- european:****Application number:** CN20011041302 20010925**Priority number(s):** CN20011041302 20010925**Also published as:**

CN1137975C (C)

Report a data error here**Abstract of CN1356386**

A process for preparing conjugated linoleic acid from dewatered castor oil includes phisicochemically induced isomerizing, hydrolysis and multi-step separation. The resultant product contains conjugated linoleic acid (hgihter than 80%), linoleic acid (higher than 15%) and their isomer. It features its functions of preventing and treating cancer, diabetes and atherosclerosis, improving immunity, reducing blood sugar and fat, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

1、一种由脱水蓖麻油制备共轭亚油酸的方法，其特征在于，该方法是以脱水蓖麻油为原料，采用诱导异构化、水解和多步分离制成，具体步骤按下例进行：

诱导异构化反应

a、将丙二醇或乙二醇或二甲亚砜或氮氮二甲基甲酰胺 200—600 克和强碱氢氧化钾或氢氧化钠 100—300 克混合置于反应容器中，在机械搅拌下鼓入氮气保护加热到 150—170℃，搅拌时间 15—30 分钟，再将 200—400 克脱水蓖麻油加入，升温至 175—190℃，在氮气保护下降至室温，得到待用物备用。

b、将一部分待用物在密闭下充入氮气后在钴 60 下照射，吸收剂量 1—40 千戈瑞。

c、将另一部分待用物置于微波炉中加热，时间 0.5—8 分钟。

水解反应：将 b、c 所得待用物分别进行水解反应

d、将 b、c 所得待用物分别放入反应容器中，分别在机械搅拌下氮气保护，加热到 180℃持续反应 2.5 小时，冷却至室温，加入 180ml 浓盐酸搅拌 20 分钟，调整 PH=2—4，水解结束后降至室温，静置分去水和甘油，然后进行水洗 5—6 次，洗至 PH=6.5—7.5，先沉降分水，再用离心机分离有机相和水相，分离得到的有机相待用，其中得到的有机相主要为共轭亚油酸，其余为亚油酸、油酸。

e、将有机相与 C₁—C₈ 的低碳醇或甘油分别在酸或碱催化下可得到相应的共轭亚油酸低碳醇酯或甘油一酯或甘油二酯或甘油三酯。

多步分离：将 b、c 所得待用物进行水解反应后分别再进行多步分离

f、取 600—800 克甲醇与 200—300 克尿素混合，加热使之溶解，将分离得到的有机相预热到 40—50℃加入尿素混合液中，充分搅拌

后冷却至 8—12℃抽滤，滤液待用。

g、将所得滤液用重量百分含量的 0.5—2%活性炭吸附后过滤，水洗 2—3 次，分去水层，进行冷冻结晶，初期冷冻降温速度为 2—5℃/小时，当温度达到 0℃时，调节降温速度为 7—10℃/小时，当温度降至-7— -9℃后恒温冷冻 20—40 小时，用抽滤法将结晶物滤去即可得到 $\geq 80\%$ 共轭亚油酸产品，其余为油酸、硬脂酸、棕榈酸及长链脂肪酸，结晶物可回收油酸。

由脱水蓖麻油制备共轭亚油酸的方法

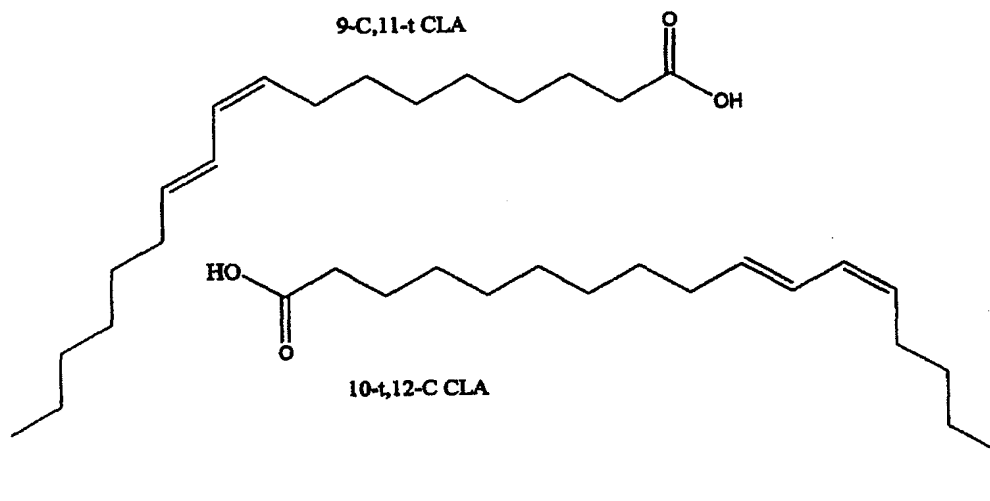
技术领域

本发明涉及一种由脱水蓖麻油制备共轭亚油酸的方法

背景技术

共轭亚油酸 (Conjngated Linoleic acid) 是含有共轭双键的一系列十八碳二烯酸的混合物, 这些十八碳二烯酸存在构型和构象各异的异构体如: 9-c, 11-c; 10-c, 12-c; 9-t, 11-t; 10-t, 12-t; 9-t, 11-c; 9-c, 11-t; 10-c, 12-t; 10-t, 12-c; 后来又在法国奶酪中发现了 8, 10 和 11, 13 的异构体。

到目前为止, 研究发现 9-c, 11-t 和 10-t, 12-c 是共轭亚油酸中含量最多的两种异构体, 其化学结构式为:



经大量的动物及人体研究试验证明, 共轭亚油酸具有抗癌, 抗动

脉粥样硬化, 调控代谢, 增加肌肉, 减少脂肪, 增强机体免疫力, 减缓免疫系统副反应; 调节血糖, 抗糖尿病; 促进生长发育等作用。可广泛应用于食品添加剂、药品添加剂和饲料添加剂。因此, 据有关国内外资料报道, 制备共轭亚油酸的方法很多, 例如:

1、油酸烯丙醇脱水方法 (美国文献, 1994, J.Am.Oil Chem Soc)

油酸是顺式十八碳-9-烯酸, 利用油酸在光照条件下变成过氧化物, 还原后得 8 和 11-羟基的油酸烯丙醇, 然后再酸催化下将油酸烯丙醇转化成共轭亚油酸。

2、由蓖麻油合成共轭亚油酸的方法 (美国文献, 1997, J.Am.Oil Chem Soc)

蓖麻油在二氯甲烷和甲醇溶液中, 钠及回流条件下发生酯化反应, 经过分离纯化得到蓖麻醇酸甲酯, 再将蓖麻醇酸甲酯与甲基磺酰氯反应生成 12-甲磺氧基油酸甲酯的甲苯溶液, 然后在与碱 DBU 或 DBN 的催化回流下得到 9-c, 11-t 共轭亚油酸。

3、利用催化剂催化亚麻油异构化方法 (美国专利 US 5719301)

以亚麻油为原料, 以羰基铬、二茂铁、十二羰基合钨、铪化合物等金属有机化合物为催化剂, 在甲酸及相似酸等辅助剂存在下, 非共轭双键异构化成共轭双键, 可得到 80% 的共轭亚油酸。

4、酶催化亚油酸异构化方法 (欧洲专利 EP 0839897)

利用老鼠肠中的微生物, 反刍动物的溶纤维丁酸弧菌中所含的亚油酸异构酶催化亚油酸转化, 溶纤维丁酸弧菌的 Δ^{12} -顺- Δ^{11} 反异构酶能使亚油酸和亚麻酸转化成 c9, t11 共轭亚油酸, c9, t11, c15 共轭亚麻酸。

5、利用乳酸菌制备共轭亚油酸 (美国专利 US 5856149)

乳酸菌是一种相对便宜、容易培养和使用的微生物, 利用乳酸菌微生物中含有的亚油酸异构酶可以在发酵过程中产生共轭亚油酸然后从细胞培养液中提取共轭亚油酸。

6、亚油酸和红花油碱性异构化（美国专利 US 5760082）

将亚油酸或红花油溶解于有机溶剂中，在氮气保护及强碱作用下使亚油酸发生异构化，得到共轭亚油酸。

7、室温下制备共轭亚油酸的方法（美国专利 US 5892074）

将蓖麻醇酸甲酯与甲苯磺酰氯在吡啶溶剂中或在乙腈和三乙胺中反应生成蓖麻醇酸甲酯甲苯磺酸酯或生成蓖麻醇酸甲酯甲磺酸酯，然后将蓖麻醇酸甲酯甲苯磺酸酯或蓖麻醇酸甲酯甲磺酸酯在乙腈的非羟基溶剂中反应得到 9-c, 11-t 共轭亚油酸。

8、由含亚油酸物质合成共轭亚油酸的方法（美国专利 US 5986116）

将含有亚油酸的物质如：红花油、向日葵油、玉米油、大豆油、棉子油、亚麻油、麦芽油在强碱下进行异构化制取共轭亚油酸。

在诸多的已有技术中，有些方法步骤比较繁杂，有些方法实施条件苛刻，成本昂贵，难以进行规模化生产。而本发明与已有技术相比较有明显的不同。本发明是以脱水蓖麻油为原料，经诱导异构化、水解、多步分离三步操作即可得到主要为 9-c, 11-t; 10-t, 12-c 目标产物共轭亚油酸。

发明内容

本发明目的在于，研制由脱水蓖麻油制备共轭亚油酸的方法，是以脱水蓖麻油为原料，并采用物理化学的方法进行诱导异构化、水解、多步分离三步操作即可得到主要为 9-c, 11-t; 10-t, 12-c 目标产物共轭亚油酸，产品中共轭亚油酸含量 $\geq 80\%$ ，亚油酸含量 $\geq 15\%$ ，含少量其它共轭亚油酸异构体。经过大量的动物及人体研究试验证明，所得产物共轭亚油酸具有抗癌，抗动脉粥样硬化，调控代谢，增加肌肉，减少脂肪，增强机体免疫力，减缓免疫系统副反应；调节血糖，抗糖尿病；促进生长发育等作用。可广泛应用于食品添加剂、药品添加剂和饲料添加剂。该方法与现有技术相比更适宜工业化生产，成本低，

由于其成分中不含有有毒溶剂，因此对人、畜更加安全可靠。

本发明所述的由脱水蓖麻油制备共轭亚油酸的方法，该方法是以脱水蓖麻油为原料，采用诱导异构化、水解和多步分离制成，具体步骤按下例进行：

诱导异构化反应

a、将丙二醇或乙二醇或二甲亚砜或氮氮二甲基甲酰胺 200—600 克和强碱氢氧化钾或氢氧化钠 100—300 克混合置于反应容器中，在机械搅拌下鼓入氮气保护加热到 150—170℃，搅拌时间 15—30 分钟，再将 200—400 克脱水蓖麻油加入，升温至 175—190℃，在氮气保护下降至室温，得到待用物备用。

b、将一部分待用物在密闭下充入氮气后在钴 60 下照射，吸收剂量 1—40 千戈瑞。

c、将另一部分待用物置于微波炉中加热，时间 0.5—8 分钟。

水解反应：将 b、c 所得待用物分别进行水解反应

d、将 b、c 所得待用物分别放入反应容器中，分别在机械搅拌下氮气保护，加热到 180℃持续反应 2.5 小时，冷却至室温，加入 180ml 浓盐酸搅拌 20 分钟，调整 PH=2—4，水解结束后降至室温，静置分去水和甘油，然后进行水洗 5—6 次，洗至 PH=6.5—7.5，先沉降分水，再用离心机分离有机相和水相，分离得到的有机相待用，其中得到的有机相主要为共轭亚油酸，其余为亚油酸、油酸。

e、将有机相与 C₁—C₆的低碳醇或甘油分别在酸或碱催化下可得到相应的共轭亚油酸低碳醇酯或甘油一酯或甘油二酯或甘油三酯。

多步分离：将 b、c 所得待用物进行水解反应后分别再进行多步分离

f、取 600—800 克甲醇与 200—300 克尿素混合，加热使之溶解，将分离得到的有机相预热到 40—50℃加入尿素混合液中，充分搅拌后冷却至 8—12℃抽滤，滤液待用。

g、将所得滤液用重量百分含量的 0.5—2%活性炭吸附后过滤，水洗 2—3 次，分去水层，进行冷冻结晶，初期冷冻降温速度为 2—5℃/小时，当温度达到 0℃时，调节降温速度为 7—10℃/小时，当温度降至 -7— -9℃后恒温冷冻 20—40 小时，用抽滤法将结晶物滤去即可分别得到 ≥80%共轭亚油酸产品，其余为油酸、硬脂酸、棕榈酸及长链脂肪酸，结晶物可回收油酸。

具体实施方式

实施例 1

诱导异构化反应

a、将丙二醇 200 克和强碱氢氧化钾 150 克混合置于反应容器中，在机械搅拌下鼓入氮气保护加热到 150℃，搅拌时间 15—30 分钟，再将 200 克脱水蓖麻油加入，升温至 175℃，在氮气保护下降至室温，得到待用物备用。

b、将一部分待用物在密闭下充入氮气后在钴 60 下照射，吸收剂量 1—40 千戈瑞。

c、将另一部分待用物置于微波炉中加热，时间 0.5—8 分钟。

水解反应：将 b、c 所得待用物分别进行水解反应

d、将 b、c 所得待用物分别放入反应容器中，分别在机械搅拌下氮气保护，加热到 180℃持续反应 2.5 小时，冷却至室温，加入 180ml 浓盐酸搅拌 20 分钟，调整 PH=2—4，水解结束后降至室温，静置分去水和甘油，然后进行水洗 5—6 次，洗至 PH=6.5—7.5，先沉降分水，再用离心机分离有机相和水相，分离得到的有机相待用，其中得到的有机相主要为共轭亚油酸，其余为亚油酸、油酸。

e、将有机相与 C₁—C₆的低碳醇或甘油分别在酸或碱催化下可得到相应的共轭亚油酸低碳醇酯或甘油一酯或甘油二酯或甘油三酯。

多步分离：将 b、c 所得待用物进行水解反应后分别再进行多步分离

f、取 600 克甲醇与 200 克尿素混合，加热使之溶解，将分离得到的有机相预热到 40—50℃加入尿素混合液中，充分搅拌后冷却至 8—12℃抽滤，滤液待用。

g、将所得滤液用重量百分含量的 0.5%活性炭吸附后过滤，水洗 2—3 次，分去水层，进行冷冻结晶，初期冷冻降温速度为 2—5℃/小时，当温度达到 0℃时，调节降温速度为 7—10℃/小时，当温度降至 -7— -9℃后恒温冷冻 20—40 小时，用抽滤法将结晶物滤去即可分别得到 ≥80%共轭亚油酸产品，其余为油酸、硬脂酸、棕榈酸及长链脂肪酸，结晶物可回收油酸。

实施例 2

诱导异构化反应

a、将二甲亚砜 350 克和强碱氢氧化钠 100 克混合置于反应容器中，在机械搅拌下鼓入氮气保护加热到 160℃，搅拌时间 15—30 分钟，再将 300 克脱水蓖麻油加入，升温至 180℃，在氮气保护下降至室温，得到待用物备用。

b、将一部分待用物在密闭下充入氮气后在钴 60 下照射，吸收剂量 1—40 千戈瑞。

c、将另一部分待用物置于微波炉中加热，时间 0.5—8 分钟。

水解反应：将 b、c 所得待用物分别进行水解反应

d、将 b、c 所得待用物分别放入反应容器中，分别在机械搅拌下氮气保护，加热到 180℃持续反应 2.5 小时，冷却至室温，加入 180ml 浓盐酸搅拌 20 分钟，调整 PH=2—4，水解结束后降至室温，静置分去水和甘油，然后进行水洗 5—6 次，洗至 PH=6.5—7.5，先沉降分水，再用离心机分离有机相和水相，分离得到的有机相待用，其中得到的有机相主要为共轭亚油酸，其余为亚油酸、油酸。

e、将有机相与 C₁—C₅的低碳醇或甘油分别在酸或碱催化下可得到相应的共轭亚油酸低碳醇酯或甘油一酯或甘油二酯或甘油三酯。

多步分离：将 b、c 所得待用物进行水解反应后分别再进行多步分离

f、取 700 克甲醇与 250 克尿素混合，加热使之溶解，将分离得到的有机相预热到 40—50℃加入尿素混合液中，充分搅拌后冷却至 8—12℃抽滤，滤液待用。

g、将所得滤液用重量百分含量的 1.0%活性炭吸附后过滤，水洗 2—3 次，分去水层，进行冷冻结晶，初期冷冻降温速度为 2—5℃/小时，当温度达到 0℃时，调节降温速度为 7—10℃/小时，当温度降至 -7— -9℃后恒温冷冻 20—40 小时，用抽滤法将结晶物滤去即可分别得到 ≥80%共轭亚油酸产品，其余为油酸、硬脂酸、棕榈酸及长链脂肪酸，结晶物可回收油酸。

实施例 3

诱导异构化反应

a、将氮氮二甲基甲酰胺 600 克和强碱氢氧化钾 300 克混合置于反应容器中，在机械搅拌下鼓入氮气保护加热到 170℃，搅拌时间 15—30 分钟，再将 400 克脱水蓖麻油加入，升温至 190℃，在氮气保护下降至室温，得到待用物备用。

b、将一部分待用物在密闭下充入氮气后在钴 60 下照射，吸收剂量 1—40 千戈瑞。

c、将另一部分待用物置于微波炉中加热，时间 0.5—8 分钟。

水解反应：将 b、c 所得待用物分别进行水解反应

d、将 b、c 所得待用物分别放入反应容器中，分别在机械搅拌下氮气保护，加热到 180℃持续反应 2.5 小时，冷却至室温，加入 180ml 浓盐酸搅拌 20 分钟，调整 PH=2—4，水解结束后降至室温，静置分去水和甘油，然后进行水洗 5—6 次，洗至 PH=6.5—7.5，先沉降分水，再用离心机分离有机相和水相，分离得到的有机相待用，其中得到的有机相主要为共轭亚油酸，其余为亚油酸、油酸。

e、将有机相与 C_4-C_6 的低碳醇或甘油分别在酸或碱催化下可得到相应的共轭亚油酸低碳醇酯或甘油一酯或甘油二酯或甘油三酯。

多步分离：将 b、c 所得待用物进行水解反应后分别再进行多步分离

f、取 750 克甲醇与 300 克尿素混合，加热使之溶解，将分离得到的有机相预热到 $40-50^{\circ}\text{C}$ 加入尿素混合液中，充分搅拌后冷却至 $8-12^{\circ}\text{C}$ 抽滤，滤液待用。

g、将所得滤液用重量百分含量的 1.5% 活性炭吸附后过滤，水洗 2—3 次，分去水层，进行冷冻结晶，初期冷冻降温速度为 $2-5^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ ，当温度达到 0°C 时，调节降温速度为 $7-10^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ ，当温度降至 $-7- -9^{\circ}\text{C}$ 后恒温冷冻 20—40 小时，用抽滤法将结晶物滤去即可分别得到 $\geq 80\%$ 共轭亚油酸产品，其余为油酸、硬脂酸、棕榈酸及长链脂肪酸，结晶物可回收油酸。

实施例 4

诱导异构化反应

a、将乙二醇 250 克和强碱氢氧化钠 200 克混合置于反应容器中，在机械搅拌下鼓入氮气保护加热到 160°C ，搅拌时间 15—30 分钟，再将 250 克脱水蓖麻油加入，升温至 180°C ，在氮气保护下降至室温，得到待用物备用。

b、将一部分待用物在密闭下充入氮气后在钴 60 下照射，吸收剂量 1—40 千戈瑞。

c、将另一部分待用物置于微波炉中加热，时间 0.5—8 分钟。

水解反应：将 b、c 所得待用物分别进行水解反应

d、将 b、c 所得待用物分别放入反应容器中，分别在机械搅拌下氮气保护，加热到 180°C 持续反应 2.5 小时，冷却至室温，加入 180ml 浓盐酸搅拌 20 分钟，调整 $\text{PH}=2-4$ ，水解结束后降至室温，静置分去水和甘油，然后进行水洗 5—6 次，洗至 $\text{PH}=6.5-7.5$ ，先

沉降分水，再用离心机分离有机相和水相，分离得到的有机相待用，其中得到的有机相主要为共轭亚油酸，其余为亚油酸、油酸。

e、将有机相与 C_1-C_5 的低碳醇或甘油分别在酸或碱催化下可得到相应的共轭亚油酸低碳醇酯或甘油一酯或甘油二酯或甘油三酯。

多步分离：将 b、c 所得待用物进行水解反应后分别再进行多步分离

f、取 650 克甲醇与 250 克尿素混合，加热使之溶解，将分离得到的有机相预热到 40—50℃ 加入尿素混合液中，充分搅拌后冷却至 8—12℃ 抽滤，滤液待用。

g、将所得滤液用重量百分含量的 2 % 活性炭吸附后过滤，水洗 2—3 次，分去水层，进行冷冻结晶，初期冷冻降温速度为 2—5℃/小时，当温度达到 0℃ 时，调节降温速度为 7—10℃/小时，当温度降至 -7— -9℃ 后恒温冷冻 20—40 小时，用抽滤法将结晶物滤去即可分别得到 ≥80% 共轭亚油酸产品，其余为油酸、硬脂酸、棕榈酸及长链脂肪酸，结晶物可回收油酸。